

NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELL, NEGATIVE PLATE FOR
SECONDARY CELL, AND SECONDARY CELL COMPRISING THE SAME

Conventionally, if the binding agent for the negative electrode of a secondary cell containing a nonaqueous electrolyte is made of a rubber high-molecular substance, there is caused a problem that the low-temperature discharge characteristics are degraded and the separation strength of the negative plate is very low. According to the invention, the binding agent for the negative electrode constituting a secondary cell and made of a carbonaceous material and a binding agent is a mixture of a binding agent (A) selected from styrene-butadiene copolymers having a styrene content of 20 to 70 % and a binding agent (B) consisting of at least one selected from styrene-butadiene copolymers having a styrene content of 80 or more and less than 100% and polystyrene. Therefore, the binding agent leads to an excellent peeling strength of coating film and to production of a negative plate facilitated in handling, and the production yield of a secondary cell comprising such a negative plate and having excellent low-temperature discharge characteristics is high.

공개특허특2001-0022722

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 6
H01M 4/62

(11) 공개번호 특2001-0022722
(43) 공개일자 2001년03월26일

(21) 출원번호 10-2000-7001319
(22) 출원일자 2000년02월08일
 번역문제출일자 2000년02월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP1999/03065 (87) 국제공개번호 WO 1999/65096
(86) 국제출원출원일자 1999년06월08일 (87) 국제공개일자 1999년12월16일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,
 국내특허 : 중국, 인도네시아, 대한민국, 미국,

(30) 우선권주장 98-160111 1998년06월09일 일본(JP)
(71) 출원인 마츠시타 덴끼 산교 가부시키가이샤
 일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006
(72) 발명자 이노우에가오루
 일본오사카후가도마시신바시쵸22-24-302
 고토슈사쿠
 일본오사카후모리구치시키키쿠스이도리1-16-22-329
 다카하시유이
 일본오사카후스이타시센리야마니시2쵸메1-40-101
 스기모토도요지
 일본오사카후후지이데라시사와다3쵸메8-1
(74) 대리인 김창세
 심사청구 : 없음

(54) 2차 전지용 부극, 2차 전지용 부극판 및 그것을 이용한 2차 전지

요약

비수계 전해액을 이용한 2차 전지용 부극의 결착제로서 종래의 고무계 고분자를 이용하면, 저온 방전 특성이 나쁘고, 또한 부극판의 박리강도가 현저히 낮다고 하는 과제가 있다. 본 발명은 탄소 재료와 결착제로 이루어지는 부극을 포함하는 2차 전지용의 부극의 결착제로서, 스티렌 함유량이 20%이상 70%이하의 스티렌 부타디엔 공중합체로부터 선택되는 결착제(A)와, 스티렌 함유량이 80%이상 100% 미만의 스티렌부타디엔 공중합체 또는 폴리스티렌의 적어도 1 종으로부터 뽑히는 결착제(B)를 혼합한 것을 이용한다. 본 발명의 탄소 재료와 결착제로 이루어지는 부극을 이용하는 것에 의해, 도포막 박리에 있어서 우수한 강도를 갖고, 취급이 용이한 부극판을 얻을 수 있다. 이 결과, 저온 방전 특성에 우수한 2차 전지가 제품비를 잘 제조할 수 있다.

명세서

기술분야

본 발명은 2차 전지용의 부극, 특히 비수계(非水系) 전해액을 이용한 2차 전지의 부극에 포함되는 결착제와 탄소 재료에 관한 것이다.

배경기술

최근, 고출력, 고에너지밀도의 전원으로서 비수계 전해액을 이용한 2차 전지가 주목되어 수많은 연구가 행하여지고 있다.

종래, 비수계 전해액을 이용한 2차 전지로서는 리튬 2차 전지가 주목되어 검토되고 있다.

상기 리튬 2차 전지용의 정극(正極) 활물질(活物質)에는 LiCoO_2 , LiNiO_2 등의 리튬함유 전이 금속산화물이나 MoS_2 , 등의 칼코겐(chalcogens) 화합물이 검토되어 있다. 이들 화합물은 층 형상의 결정 구조를 갖고, 리튬이온을 가역적으로 층간에 삽입하거나 이탈시킬 수 있다. 한편, 부극(負極) 활물질에는 금속리튬이 당초, 검토되고 있었다. 그러나 부극 활물질에 금속리튬을 이용하면, 충방전 시에 리튬이 용해, 석출반응을 반복하기 때문에, 리튬 표면 상에 나뭇가지 형상의 리튬이 형성된다. 이 나뭇가지 형상 리튬의 형성은 충방전 효율을 저하시킨다. 더욱이, 부극의 나뭇가지 형상 리튬은 정극과 접촉하여 내부 단락을 발생한다고 하는 문제를 갖고 있었다.

이러한 문제를 해결하기 위해서, 리튬을 가역적으로 흡입, 방출할 수 있는 재료로서, 리튬합금, 금속분말, 흑연질 또는 탄소질의 탄소 재료, 금속 산화물 또는 금속 황화물이 부극 재료로서 검토되고 있다.

그러나, 리튬합금을 시트형상으로 가공한 전극을 부극으로 이용하여 원통형 전지를 작성한 경우, 심한 충방전을 반복하면 시트형상 합금이 미세화하여 집전성이 저하하여, 충방전 사이클 특성이 열화한다고 하는 문제가 있었다.

한편, 금속분말, 탄소 재료, 금속 산화물 또는 금속 황화물 등의 분말을 이용하여 시트형상 전극을 작성하는 경우는, 통상 이들 재료 단독으로는 전극을 형성할 수 없기 때문에, 결합제를 첨가하여 시트형상에 가공하고 있다. 예컨대, 탄소 재료에 관해서는, 탄성을 가진 고무계의 고분자 재료를 결합제로서 첨가하여 부극을 형성하는 방법이, 일본국 특허 공개 평성 제 4-255670호 공보에 개시되고 있다. 그리고 금속 산화물, 금속 황화물을 부극으로 사용하는 경우는 충방전 특성을 높이기 위해서 결합제에 추가로 도전재를 더욱 첨가하고 있다.

통상, 탄소 재료를 부극으로서 이용하는 경우, 탄소 재료는 분쇄하여 분말로 하고, 결합제를 이용하여 극판을 작성하고 있다. 그러나, 종래부터 사용되어 온 고무계 고분자 재료를 결합제로서 이용한 경우, 결합제가 흑연입자를 피복해 버려 리튬의 삽입, 이탈반응이 저해되어, 전지의 고효율 방전 특성, 특히 저온에 있어서의 방전 특성이 현저히 저하되어 버린다. 또한, 탄소 재료로서 결정성이 높은 흑연 재료를 이용한 경우, 탄소 재료와 비교하여 고용량에서 고전압의 전지를 얻을 수 있다. 그렇지만, 흑연 재료는 분쇄하면 비늘 조각의 형상이 된다. 이 분쇄 재료로 부극판을 형성하면 리튬의 삽입, 이탈반응에 관여하지 않은 비늘 조각형상 흑연입자의 평면부가 극판면에 대하여 평행하게 배향되기 때문에, 고효율 방전 특성, 특히 저온에 있어서의 방전 특성이 현저히 저하해 버린다.

또한, 종래의 결합제를 이용한 경우, 탄소재의 종류형상에 관계없이, 금속제의 코어 재료와의 결합력이 약하기 때문에 결합제를 다량 첨가할 필요가 있다. 이것에 의해 더욱 결합제가 탄소재 표면을 피복하는 것이 되어 고효율 방전 특성이 저하한다. 역으로 결합제의 첨가량을 적게 하면 결합력이 약하기 때문에, 2차 전지의 제조공정에 있어서 극판 재료가 코어 재료로부터 벗겨지는 등, 불량율이 높게 된다고 하는 과제가 있다. 상기 이유로 탄소계 재료를 사용한 부극 재료를 사용하거나 리튬 2차 전지에서는 아직 충분한 특성을 얻을 수 없다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 있어서의 비수계 전해액을 이용한 2차 전지의 종단면을 도시한 도면

도면 부호의 설명

- 1 : 정극2 : 정극 리드판
- 3 : 부극4 : 부극 리드판
- 5 : 분리기6 : 상부 절연판
- 7 : 하부 절연판8 : 케이스
- 9 : 가스킷10 : 봉구판
- 11 : 정극 단자

발명의 상세한 설명

본 발명은 이러한 과제를 해결하는 것이며, 고효율 방전 특성, 특히 저온에 있어서의 방전 특성에 우수한 전지를 안정하게 양산하여, 공급하는 것을 목적으로 하는 것이다.

상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명은, 리튬을 흡입, 방출할 수 있는 탄소 재료와 결합제를 포함하는 비수계 전해액을 사용한 2차 전지용 부극의 제조에 있어서, 부극 재료의 결합제로서 스틸렌 함유량이 20% 이상 70% 이하인 스틸렌부타디엔 공중합체로부터 선택되는 결합제(A)와, 스틸렌 함유량이 80% 이상 100% 미만인 스틸렌부타디엔 공중합체 또는 폴리스틸렌의 적어도 1종으로부터 선택되는 결합제(B)를 혼합하여 이용한 것이다.

또한, 본 발명의 비수계 전해액을 이용한 2차 전지는 동박으로 된 집전체에 상기 구성의 부극을 도착(塗着)하여 된 부극판과, 리튬함유 복합 산화물을 활물질로 하는 정극판과 비수계 전해액을 구비한 것이다. 더욱이, 상기 비수계 전해액에는 에틸렌 탄산염과 석사슬형상 탄산염을 함유하는 것이다.

실시예

본 발명의 비수계 전해액을 이용한 2차 전지용 부극은 부극 재료로서 리튬을 흡입, 방출할 수 있는 탄소 재료와 결합제를 포함하는 비수계 전해액을 이용한 2차 전지용 부극 재료로서, 부극 재료의 결합제로서 스틸렌 함유량이 20% 이상 70% 이하인 스틸렌부타디엔 공중합체로부터 선택되는 결합제(A)와, 스틸렌 함유량이 80% 이상 100% 미만인 스틸렌부타디엔 공중합체 또는 폴리스틸렌 중 적어도 1종으로부터 선택되는 결합제(B)를 혼합하여 이용하는 것이다.

더욱이, 상기 탄소 재료가, 평균 입자 지름이 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 의 흑연 재료이고, 상기 탄소 재료에 대한 상기 결합제(A) 및 결합제(B)의 비율을 0.3 이상 4 이하로 한 것이다.

또한, 본 발명의 비수계 전해액을 이용한 2차 전지는 동박으로 이루어진 집전체에 상기한 구성의 부극을 도착한 부극판과, Li함유 복합 산화물을 활물질로 하는 정극판과, 비수계 전해액을 구비한 것이다. 더욱이, 상기 비수계 전해액에는 에틸렌 탄산염과 쇠사슬형 탄산염을 함유하는 것이다.

이러한 구성으로 하는 것에 의해, 극판의 강도가 강하고, 취급하기에 우수한 비수(非水) 전해액 2차 전지용 부극을 얻을 수 있고, 더구나, 비수 전해액 2차 전지의 저온 방전 특성의 향상도 가능해진다. 이렇게 성능이 향상하는 이유는 스틸렌 함유량이 80% 이상 100% 미만인 스틸렌부타디엔 공중합체 또는 폴리스틸렌으로부터 선택되는 결합제(B)가 탄소입자를 대개 피복하지 않고 탄소입자에 부착되어, 스틸렌 함유량이 20% 이상 70% 이하인 스틸렌부타디엔 공중합체로부터 선택되는 결합제(A)가, 결합제(B)를 통하여 탄소 입자끼리를 접착하기 때문이라고 생각된다. 결합제(B)가 탄소입자를 대개 피복하지 않는 것은 스틸렌 함유량을 많게 하면 결합제의 유리 전이 온도가 높게 되고, 결합제의 성막성이 저하하기 때문이라고 생각된다. 이에 따라 저온 방전 특성이 향상한다. 결합제(A)는 결합제(B)단독으로는 2중 결합을 갖는 부타디엔 량이 적은 것부터 고무탄성이 없어서 부서지기 쉽게 되기 때문에, 접착성을 높일 목적으로 이용된다. 부극 재료에 결합제(A)의 첨가에 의해, 부극 재료의 코어 재료에의 접착성이 확보되어, 극판의 박리강도가 강하고 취급에 우수한 부극판을 얻을 수 있다.

탄소 재료에 대한 결합제(A) 및 결합제(B)의 비율은 탄소 재료(100)에 대하여, 결합제(A)를 0.3 이상 4 이하 및 결합제(B)를 0.3 이상 4 이하로 하는 것이 바람직하다.

탄소 재료로서는 천연흑연, 인조흑연, 석유, 석탄피치 또는 코크스로부터 얻어지는 역(易)흑연화성 탄소를 $650 \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 소성한 탄소, 석유, 석탄피치 또는 코크스의 불용화 처리한 것이나, 수지 등을 $600 \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 소성한 난(難)흑연화성 탄소 등이 있고, 이들은 단독으로, 조합하여 이용하여도 좋다. 그 중에서도 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료가 바람직하다. 또한, 결정 구조 상에서는 탄소 육각평면의 간격($d(002)$)이 $3.35 \sim 3.40 \text{ \AA}$ 에서 c축 방향의 결정자의 크기(L_c)가 100 \AA 이상인 흑연이 바람직하다. 또한, 탄소질 재료에는 탄소 이외에도, O, B, P, N, S, SiC, B

^{14}C 등의 이종 화합물을 포함하더라도 좋다. 더욱이, 본 발명으로 표시되는 탄소 재료의 평균 입자 지름은 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 탄소 재료의 평균 입자 지름이 작으면 부극 탄소재의 불가역 용량이 증대하기 때문에 전지 용량이 현저히 저하하고, 반대로 크면 고효율 방전 특성이 저하하기 때문이다.

이하에 본 발명에 사용하는 재료에 대하여 상술한다.

본 발명에 이용되는 부극은 리튬이온을 전기 화학적으로 흡입·방출할 수 있는 탄소 재료에 상기 결합제를 포함하는 도포막을 집전체의 표면에 도착하여 작성된 것이다.

부극의 집전체로서는 구성된 전지에 있어서 화학변화를 일으키지 않는 전기 전도체이면 무엇이더라도 좋다. 예컨대, 스테인리스강, 니켈, 동, 티탄, 탄소, 동이나 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 티탄 또는 은을 부착 처리시킨 것, Al-Cd 합금 등이 이용된다. 특히, 부극의 집전체로서는 동 또는 동합금이 바람직하지만, 본 발명에서는 동이 가장 바람직하다.

본 발명에 이용되는 정극은 리튬이온을 전기 화학적으로 흡입·방출할 수 있는 정극 활물질에 도전재, 결합제 등을 포함하는 도포막을 집전체의 표면에 도착 하여 작성된 것이다.

본 발명에 이용되는 정극 활물질에는 천이 금속 산화물, 리튬함유 천이금속 산화물, 천이금속 황화물, 리튬함유 천이 금속 황화물, 유기 고분자 화합물 등이 있다. 그 중에서도, 리튬을 함유하는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W 등의 천이 금속을 1종류 이상 포함하는 복합 산화물이나 복합 황화물 등을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 고전압, 고에너지 밀도를 필요로 하는 용도에는, LiCoO_2

$^{2-}$, LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등이 바람직하다. 또, 이들은 단독으로 이용하거나 복수의 다른 정극 활물질을 병용하더라도 좋다.

본 발명에 있어서의 정극 도포막 중의 도전재는 구성된 전지에 있어서, 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 재료이면 무엇이더라도 좋다. 예컨대, 천연흑연(비늘 형상 흑연, 비늘조각형상 흑연 등), 인조흑연 등의 흑연류, 아세틸렌 블랙(acetylene black), 케텐 블랙, 채널 블랙, 퍼니스(furnace) 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙류, 탄소섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유류, 동, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말류, 산화아연, 티탄산칼륨 등의 도전성 위스커(whisker)

류, 산화탄 등)의 도전성 금속 산화물 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기도전성 재료 등이 있다. 이들은 단독 또는 이들의 혼합물로서 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서 바람직한 정극 활물질용의 결합제는 분해온도가 300℃ 이상인 폴리머이다. 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 테트라플루오르에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오르에틸렌-파플루오르알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 불화비닐리덴-헥사플루오르프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오르에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오르에틸렌 공중합체(ETFE 수지), 폴리클로로트리플루오르에틸렌(PCTFE), 불화비닐리덴-펜타플루오르프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오르에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오르에틸렌 공중합체(ECTFE), 불화비닐리덴-헥사플루오르프로필렌-테트라플루오르에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-파플루오르메틸비닐에테르-테트라플루오르에틸렌 공중합체를 들 수 있다. 특히, 이 중에서 가장 바람직한 것은 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 등이 있다.

정극의 집전체로서는 구성된 전지에 있어서 화학변화를 일으키지 않는 전기 전도체이면 무엇이든지 좋다. 예컨대, 재료로서 스테인리스강, 알루미늄, 티탄, 탄소, 알루미늄이나 스테인리스강의 표면에 카본, 티탄 또는 은을 피복 처리한 것이 이용된다. 특히, 알루미늄 또는 알루미늄합금이 바람직하다.

정극의 도포막에는 도전재나 결합제 외에, 충전재, 분산제, 이온 도전재, 압력 증강제 및 그 밖의 각종 첨가제를 이용할 수 있다. 충전재는 구성된 전지에 있어서, 화학변화를 일으키지 않는 섬유형상 재료이면 무엇이든지 이용할 수 있다. 통상, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리, 탄소 등의 섬유가 이용된다.

본 발명에 있어서의 비수계 전해액은 용매와, 그 용매에 용해되는 리튬염으로 구성되어 있다. 비수용매로서는 예컨대, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 비닐렌카보네이트(VC) 등의 환상(環狀)카보네이트류, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디프로필카보네이트(DPC) 등의 사슬형상 카보네이트류, 포름산메틸, 초산메틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸 등의 지방족 카르복실산류, γ-부틸로락톤 등의 γ-락톤류, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄(DEE), 에톡시메톡시에탄(EME) 등의 사슬형상 에테르류, 테트라히드롭프란, 2-메틸테트라히드롭프란 등의 환상 에테르류, 디메틸술폰, 1,3-디옥소란, 포름아미드, 아세트아미드, 디메틸호름아미드, 디옥소란, 아세트니트릴, 푸로피오니트릴, 니트로메탄, 에틸모노그라임, 초산에스테르, 프로피온산에스테르, 인산트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥소란 유도체, 술포란, 메틸술포란, 1,3-디메틸-2-이미다조리진, 3-메틸-2-옥사조리진, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라히드롭프란 유도체, 에틸에테르, 1,3-프로판살톤, 아니솔, 디메틸술폰, N-메틸피리딘 등의 비프로톤성 유기용매를 들 수 있다. 이들 비수용매는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용한다. 그 중에서도 환상 카보네이트와 사슬형상 카보네이트의 혼합계 또는 환상 카보네이트와 사슬형상 카보네이트 및 지방족 카보네이트의 혼합계가 바람직하다. 본 발명에서는 특히, 에틸렌카보네이트와 사슬형상 카보네이트를 함유하는 용매가 가장 바람직하다.

이들의 용매에 용해되는 리튬염으로서의 예컨대, LiCoO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCl , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, 저급지방족 카르복실산리튬, 클로로볼라린리튬, 4페닐붕산리튬 등을 들 수 있다. 이들 리튬염은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있지만, 특히 LiPF_6

를 포함시키는 것이 보다 바람직하다.

본 발명에 있어서의 특히 바람직한 비수계 전해액은 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 적어도 포함하여, 지지염으로서 LiPF_6 를 포함하는 전해액이다. 이들 전해질을 전지 내에 첨가하는 양은 특히 한정되지 않지만, 정극 활물질이나 부극 재료의 양이나 전지의 크기에 의해서 필요량 이용할 수 있다. 지지전해질의 비수용매에 대한 용해량은 특히 한정되지 않지만, 0.2~3mol/l이 바람직하다. 특히, 0.5~2.0mol/l로 하는 것이 보다 바람직하다.

이하, 본 발명의 실시예에 대하여, 도면을 참조하면서 설명한다.

(실시예 1)도 1에 본 발명의 원통형 전지의 종단면도를 나타낸다. 도면에 있어 참조부호 1은 정극을 나타낸다. 우선, 활물질인 LiCoO

₂와 도전재로서의 아세틸렌 블랙과, 또한, 결합제로서의 폴리4불화에틸렌을 중량비로 100:3:7의 비율로 혼합하고, 증점제(增粘劑)를 이용하여 페이스트형상의 도포액을 제조한다. 상기 도포액을 알루미늄박의 양면에 도착, 건조, 압연한 후, 소정 치수(37mm×390mm)로 절단하여 정극(1)을 제조한다. 더욱이, 이 정극(1)에는 알루미늄제 리드판(2)을 용접한다.

다음에, 탄소 재료로서 평균 입자 지름 20μm의 비늘조각형상 흑연과 스티렌 함유량이 50%의 스티렌부타디엔 공중합체와 스티렌 함유량이 85%의 스티렌부타디엔 공중합체를 중량비로 100:2:2의 비율로 혼합하고, 증점제를 이용하여 페이스트형상의 도포액을 제조한다. 상기 도포액을 동박의 양면에 도착, 건조, 압연한 후, 소정 치수(39mm×465mm)로 절단하여 부극(3)을 제조한다. 이 부극(3)에도 니켈제의 리드판(4)을 용접하고 있다. 폴리에틸렌제의 미소구멍성 필름으로 이루어진 분리기(5)는 정극(1)과 부극(3)의 사이에 개재되고, 정극(1)과 분리기(5)와 부극(3)이 와권(渦卷)형상으로 권회되어 극판군(極板群)을 구성하고 있다. 이 극판군의 상하단에는 각각 폴리프로필렌제의 절연판(6), (7)을 배치하여 철에 니켈도금한 케이스(8)에 삽입한다. 그리고 정극 리드(2)를 안전밸브를 설치한 봉구판(封口板)(10)에, 부극 리드(4)를 케이스(8)의 바닥부에 각각 용접한다. 더욱이 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 부피비 1:3의 혼합용매에 전해질로서 6플루오르화인산리튬을 농도가 1.5mol/l가 되도록 녹인 전해액을 가하고, 가스킷(9)를 거쳐서 봉구판(10)으로 구멍을 막아, 전지(A)를

작성하였다. 또, 참조부호 11은 전지의 정극 단자이고, 부극 단자는 케이스(8)가 이것을 겸하고 있다. 전지의 치수는 직경 17mm, 높이 50mm이다.

(비교예 1)탄소 재료와 부극의 결합체로서 결합스틸렌량이 50%의 스틸렌부타디엔 공중합체 단독을 중량비 100:4의 비율로 혼합하여 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 작성한 전지(B)를 비교예 1로 하였다.

(비교예 2)부극의 결합체를 결합스틸렌량이 85%의 스틸렌부타디엔 공중합체 단독으로 한 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 작성한 전지(C)를 비교예 2로 하였다.

이상 부극 결합체가 다른 3종류의 전지(A), (B), (C)에 대하여, 저온 방전 특성, 부극판의 강도의 비교를 하였다. 더욱이, 와권형상 극판군을 권회한 후에 극판군을 녹여 부극판의 상태를 관찰하고, 부극판의 균열의 유무를 관찰하였다.

전지 용량은 20℃에서 충전 전류 630mA, 충전 전압 4.2V, 충전 시간 2시간의 정전류 정전압 충전을 한 후, 방전 전류 180mA에서 방전하고, 방전 중지전압 3.0V가 되기까지의 방전을 하여 구하였다. 저온 방전 특성은 상기 조건에서 정전류 정전압 충전을 한 후, -20℃의 환경 하에서 방전 전류 900mA에서 방전하여, 방전중지 전압 3.0V가 될 때까지의 방전을 하여 구하였다. 부극판의 강도평가는 폭 4mm의 스테인레스제의 인소봉(引搔棒)을 극판에 대하여 수직하게 하고, 이 인소봉에 관한 수직하중을 변화시키면서 극판에 대하여 수평 방향으로 굽어, 도포막이 코어 재료로부터 박리할 때의 수직하중을 측정하였다. 이것을 표 1에 있어서 도포막 박리강도로서 극판강도를 나타내었다. 아울러, 부극판의 균열의 유무를 나타내었다.

표 1에 각 전지의 저온 방전 특성과, 도포막 박리강도 및 부극판 균열의 유무를 나타낸다. 또, 도포막 박리강도의 값이 클수록 극판강도가 강한 것을 나타내고 있다.

[표1]

전지	결착제(A)량	결착제(B)량	-20℃ 방전 용량 /mAh	도포막 박리 강도(수직 하중)/g	도포막 균열 유×무○
	스틸렌 함유량 50%	스틸렌 함유량 85%			
A	2	2	320	540	○
B	4	0	145	520	○
C	0	4	335	480	×

표 1에 나타내는 대로 저온 방전 특성에 있어서는 비교예의 전지(C)가 가장 우수한 특성을 나타내지만, 부극판의 균열이 관찰되었다. 이것은 결합스틸렌량을 많게 하면, 유리전이 온도가 높게 되기 때문에 성막성이 저하하고, 결합체가 흑연입자를 피복하는 일이 작아지기 때문이라고 판단된다. 그렇지만, 2종 결합을 가진 부타디엔량이 적어지기 때문에 고무 탄성이 없어질 우려가 있기 때문에 부극판이 균열되기 쉽다고 판단된다.

본 발명의 전지(A)는 비교예의 전지(B)보다도 우수한 저온 방전 특성을 나타내었다. 또한, 그 이유에 대하여는 정확하지는 않지만, 필시, 스틸렌 함유량이 85%의 스틸렌부타디엔 공중합체가 흑연입자를 거의 피복하지 않도록 흑연입자에 부착되고, 이어서 스틸렌 함유량 50%의 스틸렌부타디엔 공중합체가 스틸렌 함유량 85%의 스틸렌부타디엔 공중합체를 거쳐 흑연입자끼리를 접착하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 비교예의 전지(B)의 저온 방전 특성이 나쁜 이유는 스틸렌 함유량이 50%의 스틸렌부타디엔 공중합체의 유리 전이 온도가 약 -30℃로 낮기 때문에 성막성이 높고, 결합체가 흑연입자를 피복하여 버리기 때문이라고 판단된다.

표 2에 본 실시예의 전지(A)에 대하여 결합제(A)의 스틸렌부타디엔 공중합체의 스틸렌함유량을 10, 20, 50, 70, 80%, 결합제(B)의 스틸렌부타디엔 공중합체의 스틸렌 함유량을 70, 80, 85, 95% 및 폴리스틸렌으로 했을 때의 저온 방전 특성, 극판 강도 및 부극판의 균열의 유무를 나타낸다. 결합제(A) 및 결합제(B)의 혼합비율은 탄소재료의 중량 100에 대하여 각각 2이다.

[표2]

전지	결착제(A)량	결착제(B)량	-20℃	도포막 박리	도포막
	스틸렌 함유량 %	스틸렌 함유량 %	방전 용량 /mAh	강도(수직 하중) / g	균열 유×무○
A	10	70	170	560	○
		80	180	560	○
		85	180	560	○
		95	190	575	○
		100	200	570	○
	20	70	230	520	○
		80	300	530	○
		85	310	550	○
		95	310	540	○
		100	310	545	○
	50	70	240	520	○
		80	310	550	○
		85	320	540	○
		95	325	540	○
		100	330	550	○
	70	70	250	520	○
		80	310	500	○
		85	325	510	○
		95	335	515	○
		100	340	510	○
	80	80	320	440	×
		85	330	430	×
		95	350	440	×
		100	355	435	×

표 2에 나타내는 대로, 결착제(A)의 스틸렌 함유량이 10%일 경우 현저하게 저온 방전 특성이 저하하고, 스틸렌 함유량이 80%인 경우에는 부극판의 균열이 발견되었다. 결착제(B)의 스틸렌 함유량에 대하여는 70% 이하인 경우에 저온 방전 특성이 현저하게 저하하였다. 따라서 결착제(A)의 스틸렌 함유량이 20% 이상 70% 이하이고, 결착제(B)의 스틸렌 함유량은 80% 이상 100% 미만 또는 폴리 스틸렌이 바람직하다.

표 3에 본 실시예의 전지(A)에 대하여 비늘 형상 흑연의 평균 입자 지름을 변화시켰을 때의 전지 용량 및 저온 방전 특성의 관계를 나타낸다.

[표3]

전지	비늘 형상 흑연 평균 입자량 / μm	전지 용량 /mAh	-20℃ 방전 용량 /mAh
A	3	880	340
	5	905	350
	20	920	335
	30	925	315
	40	930	260

표 3에 나타내는 대로, 비늘 형상 흑연의 평균 입자 지름이 $5\mu\text{m}$ 보다 작게 되면, 부극 탄소재의 불가역 용량이 증대하기 때문에 전지용량의 저하가 현저하다. 또한 평균 입자 지름이 $30\mu\text{m}$ 를 넘으면 저온 방전 특성이 저하한다. 이 때문에, 비늘 형상 흑연의 평균 입자 지름으로는 5 내지 $30\mu\text{m}$ 가 바람직하다.

표 4에 본 실시예의 전지(A)에 대하여 결착제의 첨가량을 변화시켰을 때의 저온 방전 특성 및 극판 강도, 음극판 균열의 유무의 관계를 나타낸다. 결착제(A)로서 스틸렌 함유량이 50%, 결착제(B)로서 스틸렌 함유량이 85%인 스틸렌부타디엔 공중합체를 이용한 경우에 대하여 나타내었다. 표 4에 있어서, 결착제량은 탄소재료 100에 대한 결착제량의 혼합비를 나타

낸다.

또한, 총합평가는 방전 용량 300mAh 이상, 도포막 박리강도 500g이상, 도포막 균열이 없는 경우에 O표로 하였다.

표 4에 있어서, 결착제(A)의 첨가량이 0.2%인 경우, 도포막 박리강도가 500g을 하회하고, 5%를 넘으면 저온 방전 용량이 300mAh를 하회하였다. 또한, 결착제(A)의 첨가량이 0.3%에서, 결착제(B)의 첨가량을 5%로 한 경우, 음극판의 균열이 발견되었다. 이것은 결착제(A)에 대한 결착제(B)의 혼합비율이 높은 경우에는 극판의 탄성이 저하하기 때문이라고 판단된다.

따라서, 결착제의 첨가비율에 대하여는 탄소재료의 중량 100에 대하여, 스틸렌 함유량이 10% 이상 70%이하인 스틸렌부타디엔 공중합체의 비율을 0.3 이상 4 이하, 스틸렌함유량이 80% 이상 100% 미만 또는 폴리스틸렌의 비율을 0.3 이상 4 이하로 하는 것이 바람직하다.

[표4]

전지	결착제(A)량	결착제(B)량	-20℃ 방전 용량 /mAh	도포막 박리 강도(수직 하중)/g	도포막 균열 유×무○	종합 평가 *
A	0.2	0.2	380	440	○	×
		0.3	395	470	○	×
		2.0	370	485	○	×
		4.0	350	490	○	×
		5.0	325	500	×	×
	0.3	0.2	370	460	○	×
		0.3	380	500	○	○
		2.0	355	515	○	○
		4.0	345	520	○	○
		5.0	320	525	○	×
	2.0	0.2	270	485	○	×
		0.3	310	515	○	○
		2.0	320	540	○	○
		4.0	310	550	○	○
		5.0	280	560	○	×
	4.0	0.2	265	490	○	×
		0.3	310	520	○	○
		2.0	315	540	○	○
		4.0	310	555	○	○
		5.0	270	570	○	×
	5.0	0.2	225	510	○	×
		0.3	280	530	○	×
		2.0	270	550	○	×
		4.0	250	570	○	×
		5.0	200	590	○	×

또한, 본 발명의 실시예에서는 부극 탄소재로서 비닐 형상 흑연을 이용하지만, 탄소재의 종류, 형상에 대하여 특히 한정되지 않고 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있는 것은 명백하다.

또한, 본 발명에서는 정극 활물질로서 LiCoO₂를 이용하였지만, 다른 정극 활물질, 예컨대 LiNiO₂나 LiMn₂O₄라도 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있는 것은 명확하다.

이상과 같이 본 발명의 부극 재료는 저온 방전 특성, 도포막 박리에 있어서 우수한 강도를 갖고, 취급이 쉽다고 하는 특징을 갖는 것이다. 또, 상기 설명에 있어서는 본 발명의 부극 재료는 주로 비수계 전해액을 이용한 2차 전지용의 부극 재료로서 설명하여 왔다. 그러나 그 구성으로부터 용이하게 판단할 수 있듯이, 본 발명에 관한 부극 재료는 수계 전해액을 이용한 2차 전지용의 부극 재료로서도 사용할 수 있는 것은 당연하다.

산업상이용가능성

본 발명에 관한 2차 전지용의 부극 재료는 도포막 박리에 있어서 우수한 강도를 갖고, 취급이 용이하다는 특징을 갖는 것이다. 이 때문에, 본 발명에 관한 2차 전지용의 부극 재료를 사용하는 것에 의해 비수계 전해액을 이용한 2차 전지의 제조의 제품 비율이 양호하게 된다. 또한, 그것을 이용한 2차 전지는 전지 용량이 크고, 저온 방전 특성에 우수하여, 제품으로서 우수하고, 산업상의 이용 효과가 크게 되는 것이다.

(57)청구의 범위

청구항1

결착제로서 스틸렌 함유량이 20중량% 이상 70중량% 이하의 스틸렌부타디엔 공중합체로부터 선택되는 결착제(A)와, 스틸렌 함유량이 80중량% 이상 100중량% 미만인 스틸렌부타디엔 공중합체 또는 폴리스틸렌의 적어도 1종으로부터 선택되는 결착제(B)를 혼합하여 이용한 2차 전지용 부극.

청구항2

제 1 항에 있어서,

상기 2차 전지가 비수계 전해액을 이용한 2차 전지인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 부극.

청구항3

제 2 항에 있어서,

상기 결착제가 탄소 재료를 결착하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 부극.

청구항4

제 3 항에 있어서,

상기 탄소 재료는 평균 입자 지름이 5 내지 30 μ m의 흑연 재료인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 부극.

청구항5

제 3 항에 있어서,

상기 탄소 재료에 대한 상기 결착제의 비율은 중량비로 상기 탄소 재료 100에 대하여, 상기 결착제(A)의 비율이 0.3이상 4 이하이고, 상기 결착제(B)의 비율이 0.3이상 4이하로 한 2차 전지용 부극.

청구항6

탄소 재료와 스틸렌 함유량이 20중량%이상 70중량%이하인 스틸렌부타디엔 공중합체로부터 선택되는 결착제(A)와, 스틸렌 함유량이 80중량%이상 100중량%미만인 스틸렌부타디엔 공중합체 또는 폴리스틸렌 중 적어도 1 종으로부터 선택되는 결착제(B)를 혼합한 결착제를 주체로 하는 피막으로 집전체를 피복하여 되는 2차 전지용 부극판.

청구항7

제 6 항에 있어서,

상기 집전체가 동박으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 부극판.

청구항8

(1) 리튬함유 천이 금속 산화물을 포함하는 정극과,

(2) 탄소 재료와 스틸렌 함유량이 20중량%이상 70중량%이하인 스틸렌부타디엔 공중합체로부터 선택되는 결착제(A)와, 스틸렌 함유량이 80중량%이상 100중량%미만인 스틸렌부타디엔 공중합체 또는 폴리스틸렌 중 적어도 1 종으로부터 선택되는 결착제(B)를 혼합한 결착제를 주체로 하는 피막으로 집전체를 피복하여 되는 부극과,

(3) 그들의 사이에 개재되는 분리기 및

(4) 비수계 전해액

을 구비한 2차 전지.

청구항9

제 8 항에 있어서,

비수계 전해액이 래튬염을 에틸렌카보네이트와 사슬형상 카보네이트를 포함하는 유기용매에 용해시킨 것인 비수 전해액 2차 전지.

도면

도면1

